







**Process for the controlled growth of needle-like crystals and their application for making pointed microcathodes.**

**Patent number:** EP0443920  
**Publication date:** 1991-08-28  
**Inventor:** PRIBAT DIDIER (FR); LECLERC PIERRE (FR);  
LEGAGNEUX PIERRE (FR); COLLET CHRISTIAN (FR)  
**Applicant:** THOMSON CSF (FR)  
**Classification:**  
- **international:** C30B11/12; C30B29/62; H01J9/02  
- **european:** C30B11/12; C30B23/00F; C30B25/00F; H01J9/02B2  
**Application number:** EP19910400395 19910215  
**Priority number(s):** FR19900002258 19900223

**Also published as:**

 JP5097598 (A)  
 FR2658839 (A1)  
 EP0443920 (B1)

**Cited documents:**

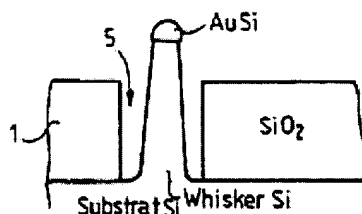
 EP0278405  
 US3493431  
 WO8909479

**Abstract of EP0443920**

Growth process according to which a layer (1) of a material which has openings (5) is produced at the surface of a substrate. A material which, when it is liquid, can absorb the material to be grown is deposited in each opening. The growth is then carried out in vapour phase. The material of the layer (1) is chosen so that at its surface there should be neither growth nor nucleation during the growth in vapour phase.

Applications: production of accurately positioned filamentary monocrystals.

Production of point microcathodes.

**FIG\_2-g**

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 443 920 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : 91400395.9

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C30B 11/12, C30B 29/62,  
H01J 9/02**

(22) Date de dépôt : 15.02.91

(30) Priorité : 23.02.90 FR 9002258

(43) Date de publication de la demande :  
28.08.91 Bulletin 91/35

(84) Etats contractants désignés :  
DE GB NL

(71) Demandeur : THOMSON-CSF  
51, Esplanade du Général de Gaulle  
F-92800 Puteaux (FR)

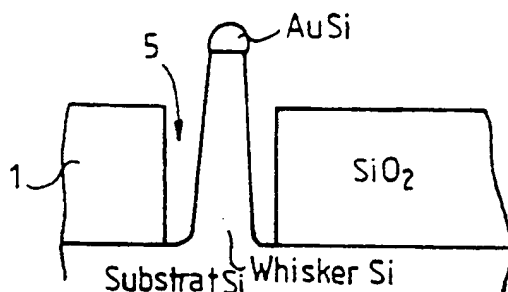
(72) Inventeur : Pribat, Didier  
THOMSON-CSF, SCPI, Cédex 67  
F-92045 Paris la Défense (FR)  
Inventeur : Leclerc, Pierre  
THOMSON-CSF, SCPI, Cédex 67  
F-92045 Paris la Défense (FR)  
Inventeur : Legagneux, Pierre  
THOMSON-CSF, SCPI, Cédex 67  
F-92045 Paris la Défense (FR)  
Inventeur : Collet, Christian  
THOMSON-CSF, SCPI, Cédex 67  
F-92045 Paris la Défense (FR)

(74) Mandataire : Guérin, Michel et al  
THOMSON-CSF SCPI  
F-92045 PARIS LA DEFENSE CEDEX 67 (FR)

(54) Procédé de croissance contrôlée de cristaux aciculaires, et application à la réalisation de microcathodes à pointes.

(57) Procédé de croissance selon lequel on réalise à la surface d'un substrat, une couche (1) d'un matériau possédant des ouvertures (5). Dans chaque ouverture on dépose un matériau qui lorsqu'il est liquide peut absorber le matériau à faire croître. On réalise ensuite la croissance en phase vapeur. Le matériau de la couche (1) est choisi de telle façon qu'il n'y ait à sa surface ni croissance, ni nucléation lors de la croissance en phase vapeur.

Applications : Réalisation de monocristaux filamenteux positionnés avec précisions.  
Réalisation de microcathodes à pointes.



FIG\_2-g

EP 0 443 920 A1

– la figure 5, une vue détaillée d'une électrode à pointe obtenue par le procédé des figures 4a à 4e ;

– les figures 6a à 6d, une variante du procédé de réalisation selon l'invention ;

– les figures 7a à 7d, une autre variante du procédé de réalisation selon l'invention.

En se reportant aux figures 2a à 2g on va tout d'abord décrire le procédé de base selon l'invention.

On utilise comme cela est représenté en figure 2a un substrat de Si par exemple ou de GaAs, d'orientation de préférence (111) sur lequel on dépose (ou on obtient par oxydation) une couche 1 de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur typiquement comprise entre 0,1 micromètres et quelques micromètres.

On dépose ensuite une couche de résine photosensible (ou un masque superficiel métallique) que l'on insole et développe (optiquement ou à l'aide d'un faisceau d'électrons) de façon à réaliser des ouvertures 5 sensiblement circulaires de diamètre compris entre 0,1 et 2  $\mu\text{m}$  au pas de 0,5 à quelques microns. On obtient ainsi une structure telle que représentée en figure 2b.

On grave ensuite (figure 2c) par RIE (Reactive Ion Etching) la silice sous-jacente en utilisant le masque de résine (ou le masque métallique selon le cas).

On dépose ensuite (figure 2d) par évaporation une couche de métal tel que de l'or (ou bien d'Ag, Cu, Pt, Pd, Ni, Gd, Mg, Os, ...) d'épaisseur de 1 nm à 500 nm, qui sera adaptée au diamètre des ouvertures dans  $\text{SiO}_2$  (plus le diamètre des ouvertures sera faible, plus l'épaisseur de la couche de métal sera elle aussi faible).

On dissout (figure 2e) ensuite la résine ou bien le masque métallique (dans ce dernier cas on opère une dissolution électrochimique) de façon à éliminer la résine et le dépôt d'Or situé sur la résine précitée.

L'ensemble des étapes représentées par les figures 2d et 2e est une opération de lift off classique.

A ce stade du procédé on a obtenu des points métalliques (d'or par exemple) localisés avec précision. Par exemple on a pu obtenir une matrice de points d'or.

Au cours de l'étape suivante on procède à la croissance d'un matériau semi-conducteur ou autre sur les points de métal sélectivement déposés précédemment ; pour cela, et toujours selon l'exemple du silicium on introduit le substrat ainsi obtenu dans un réacteur de dépôt CVD en atmosphère  $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$  ou  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$  ou  $\text{SiCl}_4$ , ou encore  $\text{SiHCl}_3 + \text{HCl}$  (toujours utilisant comme gaz porteur  $\text{H}_2$ ) et on porte la température entre typiquement 400 et 1000° C.

Dans ces conditions, on obtient la formation d'une phase liquide ( $\text{AuSi}$ ,  $\text{AuP}$ ,  $\text{AuCu}$ ...) de type entectique ou non dans chaque micrologement de  $\text{SiO}_2$ .

Ainsi que précédemment expliqué, on a une adsorption préférentielle des molécules de la phase

gazeuse sur les gouttelettes de liquide, ce qui induit une anisotropie de croissance locale.

On utilise typiquement un mélange gazeux composé de  $\text{SiH}_4$  et de  $\text{HCl}$  afin d'obtenir une sélectivité de dépôt et éviter la nucléation du silicium sur la silice comme cela a été décrit par exemple dans les documents suivants :

– J. O. BORLAND, C. I. DROWLEY

Solid State Technology Août 1985 p. 141

– L. KARAPIPERIS et Coll

Proceeding of the 18th Int. Conf. on Solid State Devices and Materials TOKYO 1986, p. 713.

De cette manière, on est certain de n'avoir de dépôt qu'au niveau des gouttelettes de liquide permettant la croissance des whiskers (figure 2 f). La figure 2g représente de façon plus détaillée une telle croissance.

On obtient ainsi des réseaux réguliers bidimensionnels de whiskers.

Notamment, si on a réalisé les dépôts de métal sous forme d'une matrice, on peut obtenir une matrice de monocristaux filamenteux (whiskers).

Une des applications possibles est la réalisation de réseaux de microcathodes à effet de champ ; les dimensions typiques d'une telle microcathode sont les suivantes :

– dimensions à la base = 1,5  $\mu\text{m}$

– hauteur = 1,5  $\mu\text{m}$

Une telle microcathode a des caractéristiques électriques suivantes :

émission de champ pour  $E = 30 \times 10^6 \text{ V/cm}$  environ,

tension de grille =  $50\text{V} < V_g < 300 \text{ V}$

courant de pointe =  $0,1 \mu\text{A} < I_p < 100 \mu\text{A}$

densité de pointes =  $10^8/\text{cm}^2$

En se reportant aux figures 4a à 4e on va maintenant décrire un procédé de réalisation de microcathodes à pointes utilisant le procédé de croissance précédent. Le procédé qui va suivre permet la fabrication autoalignée de réseaux de microcathodes à base de whiskers.

On part d'une structure composite représentée en figure 4a et constituée d'un substrat à base de Si(111) typiquement recouvert de couches suivantes :

– couche 1 de  $\text{SiO}_2$  ou diélectrique de grille (épaisseur de 1 à 10  $\mu\text{m}$ ),

– couche 2 de grille métallique (ou en silicium polycristallin dégénéré) d'épaisseur 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  (G).

– couche 3 de passivation ;

La grille est passivée à l'aide d'une couche 3 de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$  très mince, de façon à éviter la nucléation sur cette dernière pendant l'opération ultérieure de dépôt ; on dépose sur l'ensemble une couche 4 de résine.

Après insolation, révélation et développement de la résine, on grave par RIE comme cela est repré-

## PROCEDE DE CROISSANCE CONTROLEE DE CRISTAUX ACICULAIRES ET APPLICATION A LA REALISATION DE MICROCATHODES A POINTES

L'invention concerne un procédé de croissance contrôlée de cristaux aciculaires et son application à la réalisation de microcathodes à pointes. Plus particulièrement l'invention a trait au domaine de la croissance contrôlée de monocristaux filamenteux de type "whiskers". Elle permet, au moyen d'une méthode connue (méthode VLS) développée dans les années soixante d'obtenir des matrices régulières de cristaux filamenteux de hauteur et diamètre contrôlés.

Une des applications possibles est la réalisation de matrices de micropointes pour cathodes à effet de champ.

Les whiskers sont des monocristaux filamenteux présentant un rapport de longueur au diamètre supérieur à 10. Ils sont connus depuis très longtemps, mais l'intérêt pour ce type de cristaux a été stimulé au début des années 50 lorsque Herring et Galt, dans le document Physical Review 85, (1952), 1060, ont démontré que ces cristaux possédaient des propriétés mécaniques analogues à celles des monocristaux.

E.I. GIVARGIZOV a également parfaitement illustré cette technique dans : "Current Topics in Materials Science", Volume 1, édité par E. KALDIS, North Holland, 1978, p. 79.

Deux mécanismes ont été avancés pour expliquer la croissance filamenteuse en phase vapeur largement anisotrope, à savoir, un mécanisme qui postule l'existence d'une dislocation vis au centre du cristal, celle-ci se comportant comme une marche atomique insaturable (croissance du cristal en hélice autour de l'axe de la dislocation) et un mécanisme VLS (pour Vapor-Liquid-Solid) qui prévoit la présence d'une phase liquide au sommet du whisker comme source essentielle d'anisotropie.

Le principe de la méthode VLS est représenté sur les figures 1a et 1b pour un substrat (111) de silicium ; on s'arrange pour intercaler entre la phase vapeur et le solide une couche de liquide dans lequel le Si est soluble. La surface de liquide présentant des sites d'adsorption insaturables (car il y a dissolution immédiate de l'adsorbat et renouvellement du site) en nombre très élevé (chaque atome de surface du liquide est potentiellement un site d'adsorption) est ainsi un lieu de dépôt privilégié à l'origine de l'anisotropie de croissance.

L'adsorbat dissout provoque une sursaturation du liquide qui expulse alors du solide à l'interface liquide/solide, de façon à revenir à l'équilibre ; la goutte de liquide s'élève petit à petit sur le cristal expulsé qui prend la forme d'un whisker de diamètre égal à celui de la goutte de liquide.

Les figures 1a et 1b représentent le principe VLS

appliqué au silicium, mais il est bien évident que l'on peut utiliser toute une variété de substrats différents associés à des gouttes de liquide aussi très variés. (Voir par exemple GIVARGIZOV déjà cité).

Selon les techniques connues on peut donc faire croître sur un substrat des monocristaux filamenteux. Cependant, cette croissance n'est pas contrôlée et les points de croissance sont situés de façon aléatoire et irrégulière sur la surface du substrat.

La présente invention concerne un procédé de croissance contrôlée de monocristaux filamenteux (whiskers) utilisant la méthode VLS. En contrôlant cette croissance, l'invention permet donc de réaliser des monocristaux filamenteux en des points choisis de la surface du substrat et de réaliser par exemple des matrices de filaments.

L'invention concerne un procédé de croissance contrôlée de cristaux aciculaires caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- une première étape de réalisation sur un substrat d'une première couche d'un matériau sur lequel il ne pourra y avoir ni croissance, ni nucléation du matériau à faire croître dans les étapes ultérieures ;
- une deuxième étape de réalisation dans ladite première couche d'au moins une ouverture ;
- une troisième étape de dépôt dans ladite ouverture d'au moins un matériau dans lequel peut se dissoudre le matériau de la phase vapeur (matériau à faire croître) et à partir de ladite goutte ;
- une quatrième étape de chauffage et de croissance en phase vapeur, dans ladite ouverture, du matériau à faire croître sous la forme d'un cristal filamenteux.

L'invention concerne également un procédé de réalisation d'une microcathode à pointes appliquant le procédé précédent caractérisé en ce qu'il comporte avant la deuxième étape de réalisation, une phase de réalisation d'une troisième couche d'un matériau conducteur de l'électricité suivie d'une autre phase de réalisation d'une quatrième couche d'un matériau diélectrique.

Les différents objets et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement dans la description qui va suivre et dans les figures annexées qui représentent :

- les figures 1a et 1b, une technique de croissance connue déjà décrite précédemment ;
- les figures 2a à 2g, un procédé de croissance de monocristaux selon l'invention ;
- la figure 3, une électrode à pointe obtenue par le procédé de l'invention ;
- les figures 4a à 4c, un procédé de réalisation d'une cathode à micropointes selon l'invention ;

senté en figure 4b, des ouvertures telles que 5 dans la structure composite préalablement obtenue. Ces ouvertures sont typiquement circulaires et ont un diamètre compris entre 0,1 et 2 micromètres par exemple.

Le pas de ces ouvertures peut être de 0,5 micromètres à quelques micromètres.

On réalise ensuite (figure 4c) une opération de dépôt métallique (de l'or par exemple) sur l'ensemble de la structure puis on pratique une opération de "lift-off" (figure 4d) de façon à enlever la couche 4 de résine et le métal qui se trouve sur cette couche.

On fait ensuite croître (figure 4e) des whiskers tels que 6 à partir des zones métallisées fondues (telles que la zone 5) de la même façon que cela a été décrit précédemment.

Si l'on fait varier la température pendant l'étape de dépôt, on peut obtenir une variation de diamètre des whiskers. Ainsi la diminution de la température entraîne une diminution de ce diamètre.

Cette décroissance du diamètre peut permettre d'obtenir des micropointes très acérées tout simplement par un traitement contrôlé d'oxydation après dépôt. En effet, l'oxydation étant un processus isotrope, on transformera progressivement le silicium en  $\text{SiO}_2$  à partir de la partie sommitale des whiskers et l'interface  $\text{Si/SiO}_2$  gardera nécessairement la forme d'une pointe. Il suffira ensuite d'éliminer la silice formée par oxydation pour révéler les micropointes en Si.

On peut aussi pendant l'étape de dépôt opérer un dopage des whiskers, en adjoignant au mélange  $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$  de l'arsenic ( $\text{AsH}_3$ ), de la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) etc. pour un dopage de type n ou bien du diborane ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) pour un dopage de type p.

On peut ainsi réaliser des jonctions n-p pendant la croissance.

Dans ce qui précède, on a considéré la formation d'alliages Me-Si où Me est un métal très peu soluble (solubilité de l'ordre de  $10^{15}$  à  $10^{17}$  at/cm<sup>3</sup> dans le silicium ou dans le GaAs et d'une façon générale dans le matériau constitutif du substrat).

On peut cependant utiliser un alliage (par exemple Sb - Si, As - Si, Ga - Si, Al - Si ...) dans lequel le métal ou le semi-métal (Al, Ga, As, Sb...) déposé dans les zones de croissance des whiskers et constitutif de l'alliage est très soluble dans le silicium (ou dans GaAs ou dans le substrat) avec une solubilité supérieure typiquement à  $10^{19}$  at/cm<sup>3</sup>. (Pour As par exemple la solubilité maximale à 1 000° C dans Si est de  $1,8 \cdot 10^{21}$ /cm<sup>3</sup>).

Dans ces conditions, on aura au fur et à mesure de la croissance des whiskers une diminution appréciable de la taille de la gouttelette. Cette diminution de taille est due à une incorporation significative dans le whisker en croissance de l'élément d'alliage du Si ; ceci se traduira par une diminution corrélative du diamètre de la goutte d'alliage et les whiskers auront

ainsi naturellement la forme de micropointes. Le processus de croissance se terminera de lui-même lorsque tout l'élément d'alliage aura été incorporé dans chaque whisker.

A titre d'exemple non limitatif, si l'on veut faire pousser une matrice de microcathodes à base de whiskers en Si de longueur 5  $\mu\text{m}$ , on déposera dans les cavités (figures 4c et 4d) de  $\text{SiO}_2$  de l'ordre de 0,03  $\mu\text{m}$  de gallium. (Les densités atomiques du Si et de Ga sont voisines et de l'ordre de  $5 \cdot 10^{22}$  At/cm<sup>3</sup> et la (solubilité maximale à 1000°C de Ga dans Si et de l'ordre de  $3 \cdot 10^{19}$ /cm<sup>3</sup>). Dans ce cas, la croissance s'arrêtera d'elle-même lorsque tout l'élément d'alliage aura été consommé, (le Ga en l'occurrence) c'est-à-dire compte tenu de la solubilité précitée du Ga dans Si, lorsque les whiskers auront atteint une hauteur de 5  $\mu\text{m}$ .

Un autre exemple concerne l'utilisation d'un substrat de GaAs. Dans ce cas, on disposera, dans les micrologements, du gallium et on opérera sous flux de  $\text{AsH}_3$  ou de  $\text{As}_2$  ou  $\text{As}_4$ . On obtiendra par suite une croissance de GaAs qui s'arrêtera d'elle-même lorsque le gallium de la goutte aura été incorporé dans le cristal.

Ces différents exemples ne sont pas limitatifs et servent simplement à illustrer le principe de l'incorporation progressive de l'un des éléments d'alliage formant la microgoutte liquide, ce qui amène corrélativement à l'auto-façonnage des micropointes.

La figure 5 résume ce principe en montrant à différents temps  $t_i$ , ( $t_i + 1 > t_i$ ) la morphologie de la gouttelette et du cristal sous-jacent. Au fur et à mesure que le temps croît, la taille de la gouttelette diminue, ce qui conduit à un façonnage de la micropointe. Différents paramètres géométriques sont précisés à titre indicatif sur la figure 5.

Le procédé a été expliqué en se référant à des alliages binaires ; il est bien évident que l'on pourrait utiliser des ternaires (AsGaSi par exemple) ou des quaternaires.

Une autre méthode de formation de microgouttes localisées peut aussi être mise en pratique en utilisant un substrat de départ de Ga As sur lequel on dépose tout d'abord une couche 16 de  $\text{SiO}_2$  ou de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (figure 6a) d'épaisseur comprise entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$  typiquement. On grave dans cette couche de diélectrique des micrologements 5 (figure 6b) de même que lors du procédé précédent. On chauffe ensuite de manière contrôlée (dans une enceinte étanche évacuée ou balayée) le substrat de Ga As, ce qui a pour effet de faire évaporer de l'arsenic et donc de faire apparaître des gouttelettes de Ga localisées à l'endroit où a lieu l'évaporation préférentielle c'est-à-dire dans les micrologements 5. Il y a donc un auto-alignement des gouttelettes avec les logements de diélectrique (figure 6c). On fait ensuite entrer un mélange gazeux de croissance type  $\text{GaCl} + \text{As}_4$  obtenu par exemple dans un réacteur VPE par la

méthode au trichlorure d'arsenic ( $\text{AsCl}_3$ ) ou bien un mélange tel que  $\text{AsH}_3$  + TMG (triméthyl gallium) ou TEG (triéthyl gallium) de façon à obtenir la croissance de whiskers de GaAs (figure 6d). Il va sans dire que l'on peut obtenir des whiskers formés d'empilement de GaAs, GaAlAs etc., en utilisant les gaz générateurs appropriés.

Les figures 7a à 7 d représentent une variante de ce procédé.

Selon ce procédé donné à titre d'exemple on dépose sur un substrat de silicium une couche 7 de GaAs.

La couche 7 est ensuite recouverte d'une couche 16 de  $\text{SiO}_2$  ou de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (figure 7a).

Comme précédemment, on réalise dans la couche 16 des ouvertures 5 (figure 7b).

Ensuite, on chauffe l'ensemble à une température telle qu'il y ait évaporation de l'arsenic de la couche de GaAs qui se trouve découverte dans les ouvertures 5. Il reste, donc dans chaque ouverture 5, une goutte de gallium (figure 5c). On fait ensuite, comme cela est représenté en figure 7d, une croissance de whiskers à l'aide d'un gaz tel que  $\text{SiH}_4$  pour whiskers en Si ou les gaz précités ( $\text{GaCl} + \text{As}_2$  ou TMG, TEG +  $\text{AsH}_3$  pour obtenir une croissance de whiskers GaAs.

Il est bien évident que dans cette méthode le substrat pourrait être un autre matériau semiconducteur que le silicium. Le point important de ce procédé est que pour réaliser la goutte de matériau permettant la croissance d'un whisker, on réalise une couche 7 d'un matériau, qui par évaporation, fournit dans chaque ouverture 5, un constituant liquide susceptible d'absorber le ou les constituants (sous forme de pré-curseurs gazeux) du matériau à faire croître sous forme de whiskers.

Le façonnage de la forme des micropointes peut être réalisé par d'autres techniques.

Notamment selon l'invention, on peut prévoir qu'un élément de l'alliage de la goutte de liquide est légèrement volatil en chauffant. Par exemple, en cas de présence de l'arsenic dans cet alliage, on stabilisera cet arsenic par adjonction d'  $\text{AsH}_3$  dans le flux gaz lors de la croissance.

La diminution du flux d' $\text{AsH}_3$  permettra une évaporation de l'arsenic de la goutte de liquide et celle-ci en diminuant de volume conduira à une diminution de la section du filament correspondant.

On peut également prévoir, dans le flux gazeux, un gaz corrosif permettant d'attaquer au moins un des éléments de l'alliage de liquide. Par exemple, dans le cas d'une goutte contenant du gallium on prévoira un gaz HCl mélangé aux gaz de croissance qui donnera, avec le gallium, du GaCl. Selon la quantité de HCl on aura une diminution correspondante de la taille de la goutte.

Alors que le procédé décrit précédemment en relation avec les figures 1 à 7d permet d'obtenir des

micropointes de forme générale représentée en figure 8, les procédés de variation d'une goutte de liquide, tel que celui prévoyant un élément volatil dans la goutte de liquide, ou celui prévoyant un gaz corrosif dans le flux gazeux permet d'obtenir une micropointe du type par exemple représenté en figure 9. Sur cette figure 9 on voit que durant la croissance de la hauteur h de la micropointe, on a réduit rapidement la dimension de la goutte liquide.

Il ressort de ce qui précède que :

- l'invention concerne une méthode de localisation aisée et reproductible de la position de gouttes d'impuretés liquides.
- l'invention concerne une méthode de génération de gouttes "in situ".
- l'invention concerne une méthode de formation de whiskers de diamètre décroissant.

## Revendications

1. procédé de croissance contrôlée de cristaux aciculaires caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- une première étape de réalisation sur un substrat d'une première couche (1) d'un matériau sur lequel il ne pourra y avoir ni croissance, ni nucléation du matériau à faire croître dans les étapes ultérieures ;
- une deuxième étape de réalisation dans ladite première couche (1) d'au moins une ouverture (5) ;
- une troisième étape de dépôt sélectif dans ladite ouverture (5) d'au moins un matériau qui une fois liquide est susceptible de se dissoudre et d'absorber le matériau à faire croître ;
- une quatrième étape de chauffage et de croissance en phase vapeur, dans ladite ouverture (5), du matériau à faire croître sous la forme d'un cristal filamenteux.

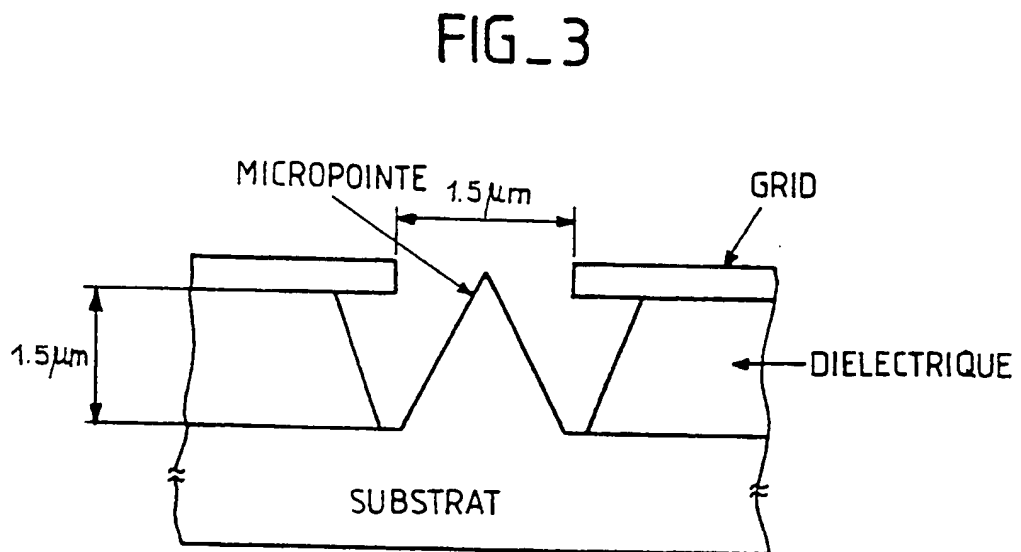
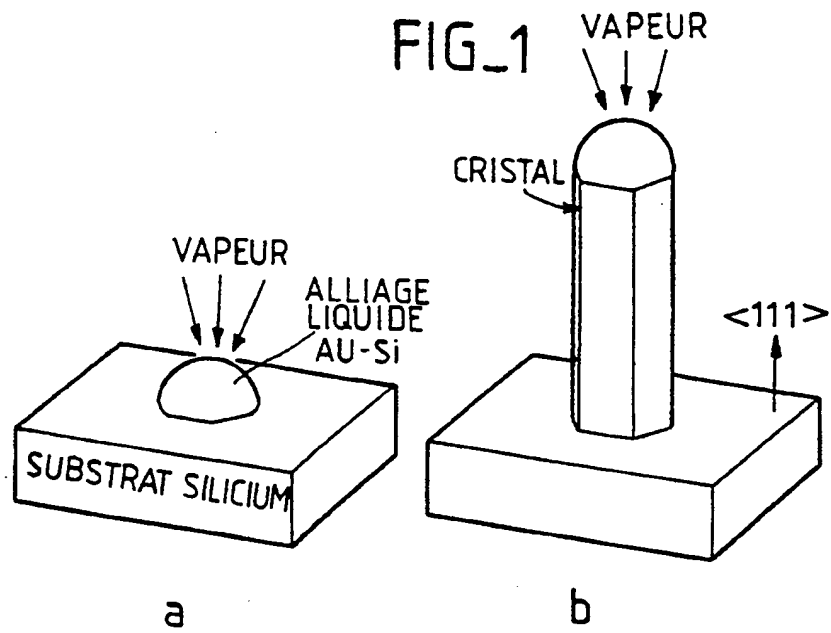
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la deuxième étape de réalisation d'une ouverture (5) se fait par dépôt d'un masque et attaque du matériau de ladite première couche (1) à travers le masque.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la troisième étape de dépôt se fait par évaporation dudit matériau suivi d'un enlèvement du masque et du matériau déposé à la surface du masque.

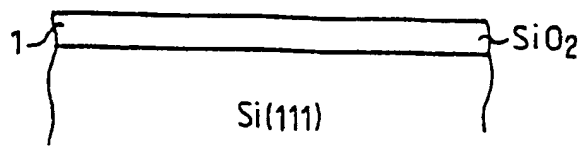
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première étape de réalisation de la première couche (1) est précédée par une phase de dépôt d'une deuxième couche d'un matériau

contenant un constituant dans lequel le substrat peut se dissoudre et que la troisième étape de dépôt se fait par évaporation permettant de ne garder dans l'ouverture (5) que ledit constituant.

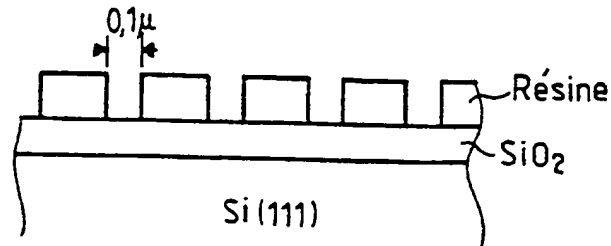
- 5
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est du silicium et le matériau déposé lors de la troisième étape est un métal tel que Au, Cu, Pt, Pd, Ni, Gd, Mg) et que la quatrième étape se fait avec un gaz de  $\text{SiH}_4$  et HCl, ou  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  et HCl, ou  $\text{SiCl}_4$ . 10
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est du GaAs et que la quatrième étape se fait avec un gaz de GaCl +  $\text{As}_4$  ou TMG, TEG +  $\text{AsH}_3$ . 15
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la troisième étape se fait par évaporation de l'arsenic du GaAs se trouvant dans l'ouverture de façon à former une goutte de gallium dans l'ouverture. 20
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prévoit une variation de la température lors de la quatrième étape de croissance de façon à faire varier la largeur (le diamètre) du cristal filamenteux. 25
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau de la troisième étape contient un constituant qui est volatil à la température de croissance de la quatrième étape et que la croissance de la quatrième étape se fait en présence d'un gaz permettant de contrôler l'évaporation de ce constituant. 30 35
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 précédentes, caractérisé en ce que la croissance d'un gaz corrosif permettant d'attaquer au moins un constituant du matériau déposé lors de la troisième étape, la quantité de ce gaz corrosif étant contrôlée de façon à contrôler l'attaque de ce constituant. 40 45
11. Procédé de réalisation d'une microcathode à pointe appliquant le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte avant la deuxième étape de réalisation, une phase de réalisation d'une troisième couche (2) d'un matériau conducteur de l'électricité suivie d'une autre phase de réalisation d'une quatrième couche (3) d'un matériau diélectrique. 50 55



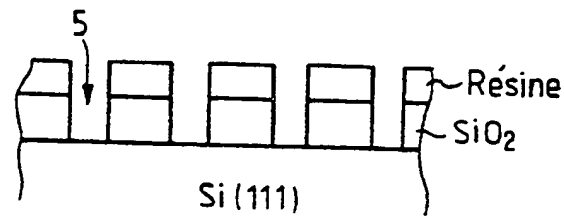




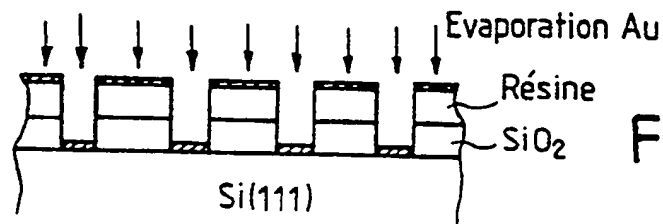
FIG\_2-a



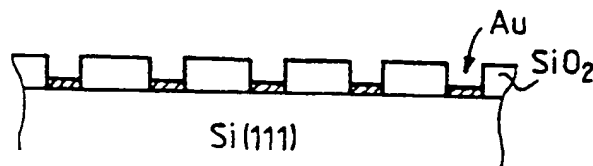
FIG\_2-b



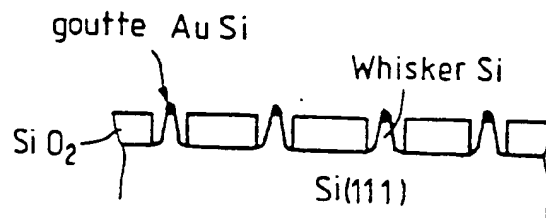
FIG\_2-c



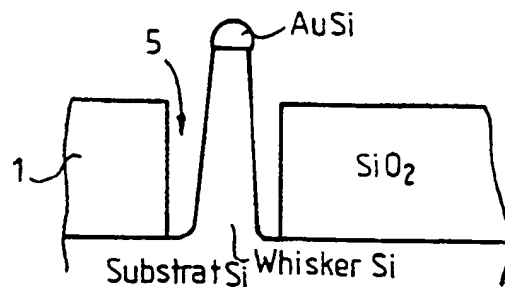
FIG\_2-d



FIG\_2-e



FIG\_2-f



FIG\_2-g

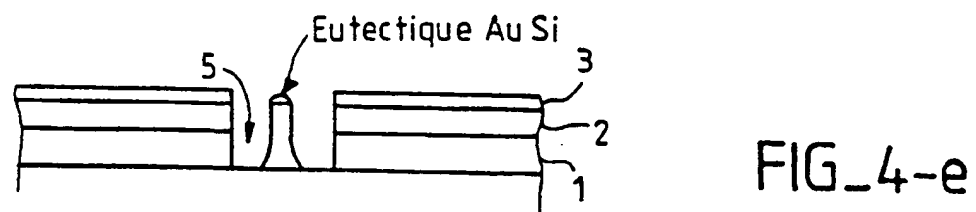
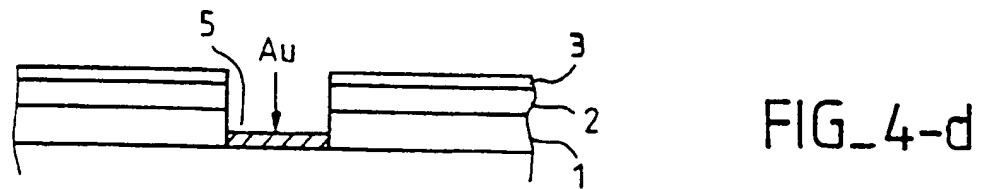
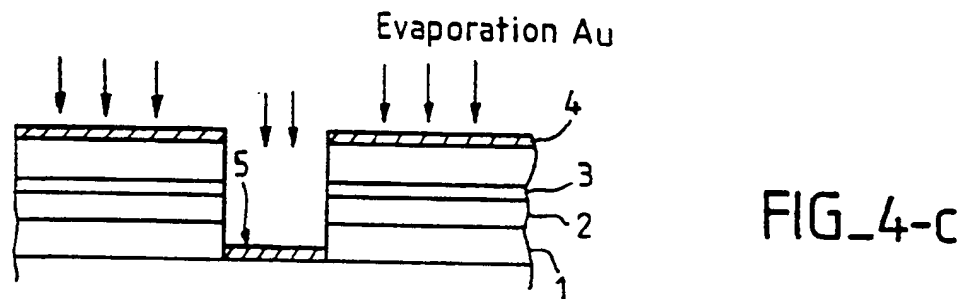
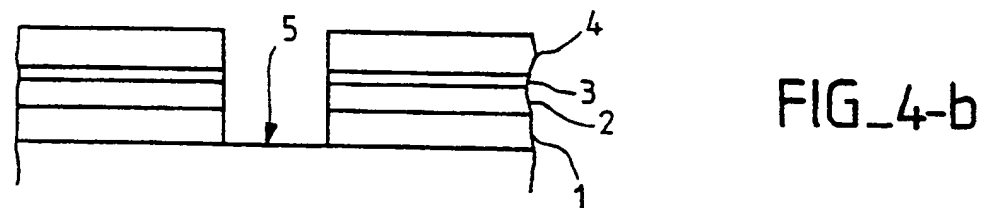
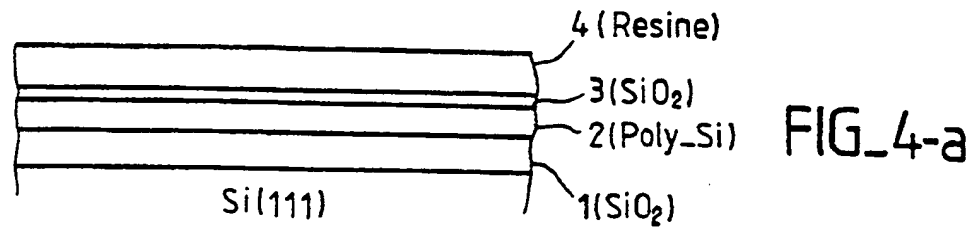
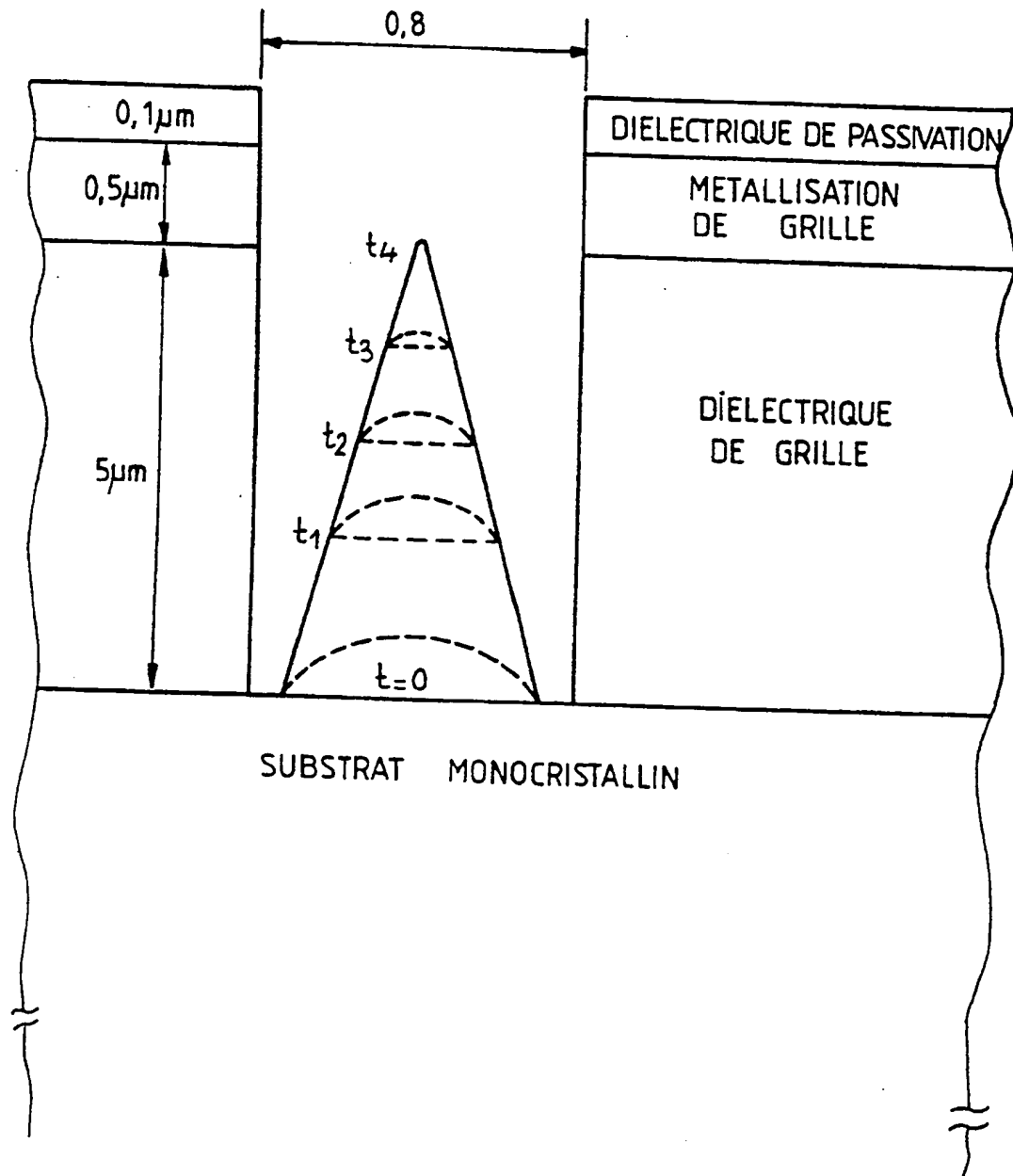
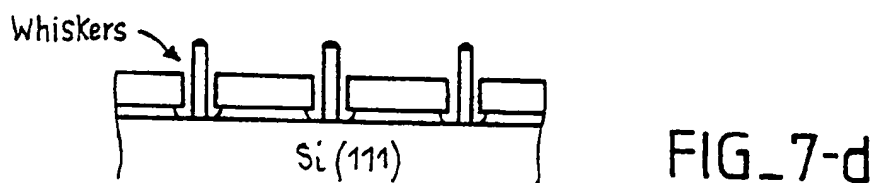
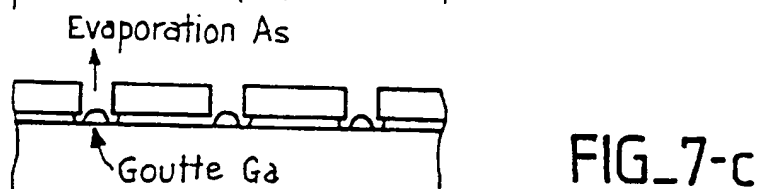
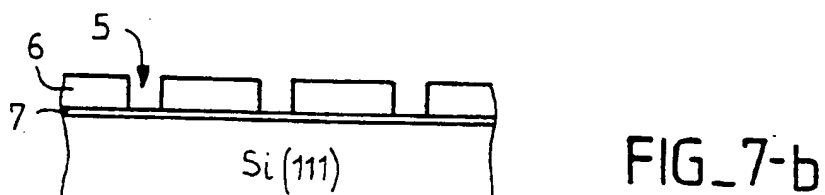
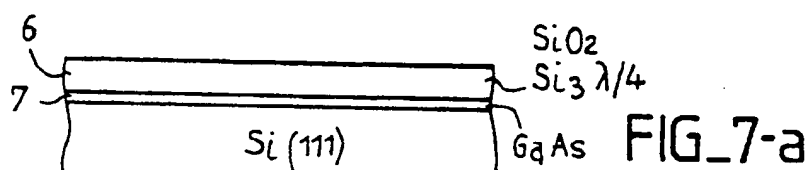
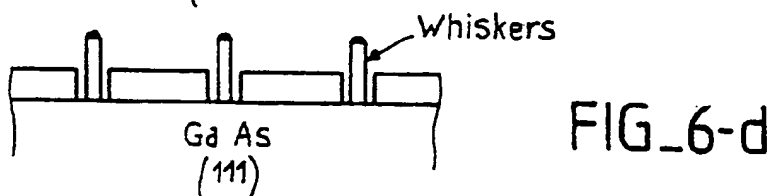
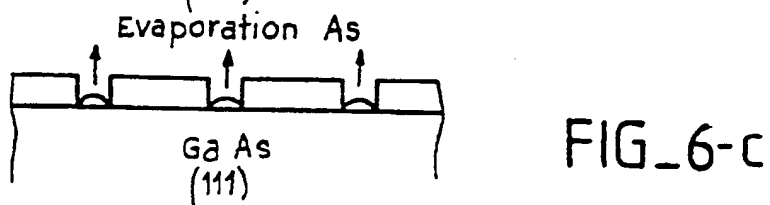
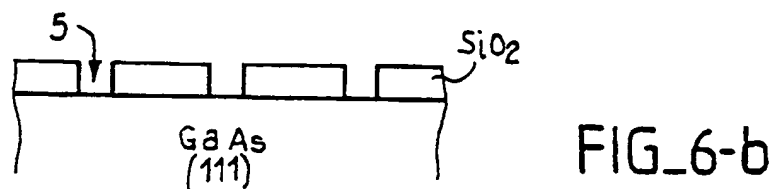
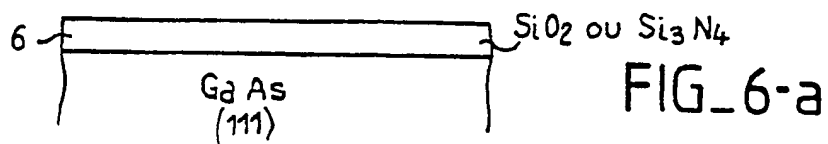
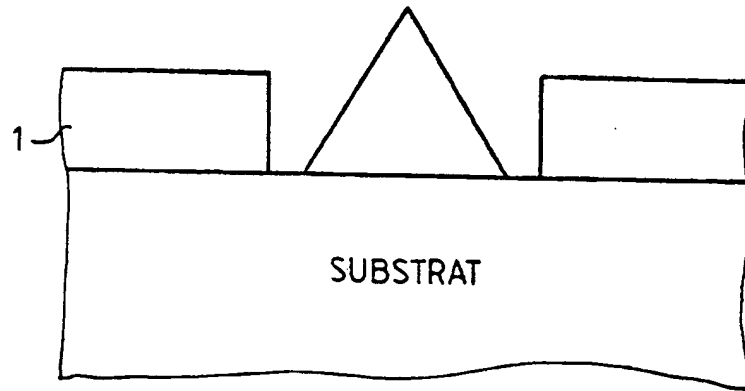


FIG. 5

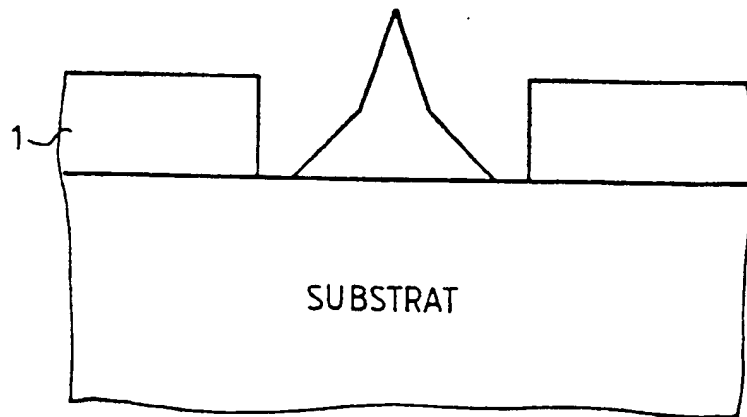




FIG\_8



FIG\_9



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 91 40 0395

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTES  |   |   |   |
|---|---|---|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes   | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)        |
| Y   | APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 4, no. 5, mars 1964, pages 89-90; R.S. WAGNER et al.: "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth"<br>* Page 89, colonne 1, paragraphe 3; colonne 2, paragraphe 2; page 90 * | 1-3,5, 11   | C 30 B 11/12<br>C 30 B 29/62<br>H 01 J 9/02 |
| Y   | EP-A-0 278 405 (CANON K.K.)<br>* Colonne 4, lignes 13-55; colonne 28, ligne 53 - colonne 29, ligne 20; figures 19A-F *  | 1-3,5, 11   |   |
| A   | US-A-3 493 431 (R.S. WAGNER)<br>* Colonne 3, lignes 3-44; exemple 2 *   | 1,5,8   |   |
| A   | WO-A-8 909 479 (THOMSON-CSF)<br>* Revendications 1-3,11 *   | 1-3,5   |   |
| A   | IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, vol. 19, no. 10, mars 1977, page 4045, New York, US; W.A. THOMPSON: "Preparing high emission cathodes"   |   |   |
|   |   |   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)  |
|   |   |   | C 30 B<br>H 01 J                            |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications  |   |   |   |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE   |   | Date d'achèvement de la recherche<br>29-05-1991   | Examinateur<br>COOK S.D.                    |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES   |   |   |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |

EPO FORM 1503 01.82 (P0402)